

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-097751

(43)Date of publication of application : 09.04.1999

(51)Int.Cl. H01L 35/22  
H01L 35/34

(21)Application number : 09-257390 (71)Applicant : DAIKEN KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 22.09.1997 (72)Inventor : KAWAMOTO KUNIHITO  
JO MOTOYOSHI  
OZAWA SHINYA  
KAMIYAMA RIYUUSUKE  
KAMATA KAZUYUKI  
KAMIYAMA MAMORU

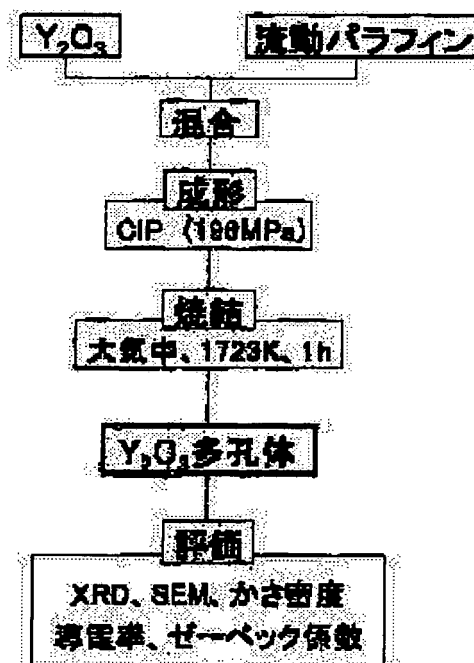
## (54) THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermoelectric conversion material with a thermoelectric conversion performance that is superb at a high-temperature region by making specific a porosity in a sintered body containing at least one type of an inorganic oxide with a specific work function and A2O3-type oxide with C rare- earth structure.

**SOLUTION:** A sintered body with at least one type of an inorganic oxide where a work function is 4 eV or less and A2O3-type oxide with C rare-earth structure is formed, thus setting a porosity to 3-90%. Yttrium oxide powder is used and flowing paraffin is weighed so that the porosity is 3-90 % and then a powder is added as a binder for mixing homogeneously. Then, it is

evacuated, is completely deaerated, is formed, and then is sintered, thus forming a porous sintered body. Yttrium oxide has a superb thermoelectric conversion performance close to a performance index at a high-temperature region, and a thermoelectric conversion material with a superb thermoelectric conversion performance at a high-temperature region can be obtained by introducing a constant pore (continuous pore).



BEST AVAILABLE COPY

85

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-97751

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 35/22

H 0 1 L 35/22

35/34

35/34

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-257390

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月22日

(71) 出願人 591040292

大研化学工業株式会社

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

(72) 発明者 河本 邦仁

愛知県名古屋市北区名城3-1-9-401

(72) 発明者 徐 元善

愛知県名古屋市緑区篠ノ風3-252滝の水  
住宅8-102

(72) 発明者 小沢 慎也

静岡県清水市高橋南町7-30

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特に、高温域でも優れた熱電変換性能が安定して得られる熱電変換材料を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 ①仕事関数が4 e V以下である無機酸化物及び②C希土構造を有するA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型酸化物の少なくとも1種を含有する焼結体からなり、気孔率が3～90%である熱電変換材料、及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】①仕事関数が4 e V以下である無機酸化物及び②C稀土構造を有する $A_2O_3$ 型酸化物の少なくとも1種を含有する焼結体からなり、かつ、気孔率が3～90%である熱電変換材料。

【請求項2】①仕事関数が4 e V以下である無機酸化物及び②C稀土構造を有する $A_2O_3$ 型酸化物の少なくとも1種を含有する原料粉末に有機バインダーを添加混合し、成形し、次いで焼成することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【請求項3】得られる熱電変換材料の気孔率が3～90%となるように有機バインダーを添加する請求項2記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な熱電変換材料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】異なる二つの物質を接合し、二箇所の接合部を有する閉回路を形成し、一方の接合部を加熱するとともに他方を冷却すると、両物質の種類の違い及び温度差に基づき起電力が発生する（ゼーベック効果）。上記閉回路を開き、外部から直流電流を通電すると、一方の接合部は熱を吸収し、他方の接合部では熱を発生する（ペルチェ効果）。さらに、均質な物質の両端に温度差をつくり、この温度勾配に沿って電流を流すと、物質内で熱の吸収又は発生が起こる（トムソン効果）。

【0003】これらゼーベック効果、ペルチェ効果、トムソン効果等は、熱電変換効果と総称されるものであり、いずれの現象も可逆性である。すなわち、熱伝導、ジュール効果（物質内に電流を流すと物質に固有の電気抵抗に起因して発熱（ジュール熱）を起こす現象）等のような非可逆現象とは対象的なものである。

【0004】これらの可逆現象と非可逆現象とを組み合わせると熱電発電、熱電冷却等が可能となる。このため、熱電変換現象を生じる熱電変換材料は、熱電発電、熱電冷却等を利用する分野においてその研究・開発が盛んに行われている。

【0005】例えば、近年においては、地球環境問題からフロン化合物の使用規制が厳しくなっているが、この規制をクリアーするために冷凍・冷蔵機器あるいは暖房機器の構造の複雑化が強いられており、機器の小型化等の障害となっている。このため、熱電変換材料の活用がこれらの問題を一挙に解決できる切り札として脚光を浴びつつある。また、産業廃棄物等の増加に伴い、これら焼却廃熱の有効利用が課題となっている。これらの廃熱利用に関し、特に100℃前後の比較的低温の廃熱から800℃以上の高温廃熱まで極めて広い温度領域にわたって利用できる熱電変換材料の開発も急務とされている。

【0006】従来からの熱電変換素子に用いられている熱電変換材料として代表的な組成としては、Bi、Sb、Te、Se等を主構成成分とするテルライド化合物又はセレン化物化合物、あるいはCu、Sn、S等を主構成成分とする組成物がある。Bi-Sb-Te-Se系では、例えば特開平5-48152号公報、特開平5-155625号公報、特開平5-206525号公報、特開平6-21518号公報、特開平6-85333号公報、特開平6-97513号公報、特開平6-107407号公報、特開平6-140674号公報、特開平6-216414号公報、特開平6-216415号公報、特開平6-231018号公報、特開平6-302866号公報、特開平7-273374号公報、特開平7-211945号公報、特開平7-283442号公報、特開平8-306970号公報、特開平9-18060号公報、特開平9-18061号公報、特開平9-36440号公報等で開示されたものがあり、これらは単独のまま又は複合化したり、あるいは導電成分を添加して利用されている。Cu-Sn-S系では、例えば特開平8-78733号公報等で開示されたものがある。またZn-Al-O系では、例えば特開平8-186293号公報、特開平8-204240号公報等に開示されたものがある。

【0007】さらに、Fe、Mo、Co、Ge等を含むSi化合物としては、例えば特開平5-152613号公報、特開平5-283751号公報、特開平5-315655号公報、特開平5-343148号公報、特開平6-37360号公報、特開平6-69548号公報、特開平6-169110号公報、特開平6-177436号公報、特開平6-204571号公報、特開平6-244465号公報、特開平6-334226号公報、特開平6-350142号公報、特開平7-45869号公報、特開平7-45870号公報、特開平7-48116号公報、特開平7-216401号公報、特開平8-56020号公報、特開平8-18108号公報、特開平8-74380号公報、特開平8-139369号公報、特開平8-172223号公報、特開平8-236817号公報、特開平8-288556号公報、特開平8-306963号公報等に開示されたものがある。

【0008】また、Co、Sb等の化合物としては、例えば特開平8-186294号公報等に開示されたものがある。SrO、BaO、TiO<sub>2</sub>等を主構成成分とする複合酸化物としては、例えば特開平5-129667号公報、特開平5-218511号公報、特開平8-231223号公報等に開示されたものがある。

【0009】ところで、熱電変換材料の熱電変換性能は、一般に下式（1）で見積もられる性能指数Z（単位：K<sup>-1</sup>）、あるいは下式（2）で示される出力因子（単位：W/mK）によって評価される。これらの値が

大きいほど熱電変換性能に優れている。

【0010】

性能指数:  $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / k$  ... (1)

出力因子:  $\log(\alpha^2 \cdot \sigma)$  ... (2)

(但し、 $\alpha$ は熱起電率(単位:  $\mu\text{V}/\text{K}$ )、 $\sigma$ は電気伝導率(単位:  $\text{m}\Omega^{-1}$ )、 $k$ は熱伝導率(単位:  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )である。)

従って、優れた熱電変換性能を有する熱電変換材料を得るためには、理論上は熱起電率 $\alpha$ と電気伝導率 $\sigma$ が大きく、熱伝導率 $k$ の小さな材料を選べば良いことになる。しかし、一般に金属を主成分とする熱電変換材料においては、熱伝導率 $k$ と電気伝導率 $\sigma$ との比は一定の温度下では金属種によらず一定値になるというウィーデマン・フランツの法則が成立することから、単に金属種を選択するだけでは優れた熱電変換性能を得ることはできない。

【0011】これに対し、半導体材料では、上記法則が必ずしも成り立たない。従って、電気伝導率は大きく、熱伝導率が小さい材料を開発することは不可能ではなく、例えば熱起電率の値が金属材料のそれに比べて10倍～数百倍も大きなものも開発可能である。このため、熱電変換材料として半導体材料の研究が盛んに行われており、実際に今までも新材料が種々開発されている。

【0012】例えば、高温発電用としてFe、あるいはCo、Mo等を構成元素とするシリサイド等がある。また、カルコゲナイト系材料では、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{PbTe}$ 、 $\text{GeTe}$ 等の室温付近で顕著な熱電変換性能を示し、しかも性能指数 $Z$ の値が $10^{-3}$ を超えるものもある。さらに、Cu-Sn-Sを主構成成分とする合金に半導体特性をもつCu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>と高い電気伝導率を有するCuとを共存させた熱電変換材料がある。さらには、チタン酸化物とストロンチウム酸化物を主要構成成分とする酸化物系化合物を還元剤の存在下で水素を含む還元性ガス雰囲気中で熱処理して還元し、酸素欠陥を導入した電気伝導度 $100\text{S}/\text{cm}$ 以上の熱電変換材料も提案されている。

【0013】このように、熱電変換材料としては多岐組成にわたり非常に多くの材料が従来から開発されているが、その熱電変換性能あるいは他の物性については寿命特性等も含めて必ずしも十分なものとは言えない。例えば、Bi-Sb-Te系材料、Bi-Sb-Te-Se系材料等は、非常に脆く硬くて機械加工性に乏しい。

【0014】熱電変換素子としては、通常数mm角のものが用いられていたが、ここ十年来薄型化が進み、数10～数100 $\mu\text{m}$ の厚さのものがより性能を高めるのに有効であることが確認されている。すなわち、従来のものよりも小型化かつ薄型化することが高性能化に必要不可欠である(電気通信学会論文誌C-II J-75C-II (8)416-424(1975))。

【0015】また、従来では数10素子対を $1\text{cm}^2$ 内

に収納して1モジュールとしたものが一般的であったが、温度差を利用する発電素子では起電力が素子対の数に比例することから、取り出す電力の電圧を高めるためにより多く素子対を直列に接続することが最重要事項になっている。

【0016】さらに、これまでの熱電変換材料では、上記のように硬くて脆いという物性に起因して製造時又は実用時にクラック、欠損等が生じやすいことが耐熱衝撃強度の向上の妨げもなっている。一方、最近では、前記のごとく産業廃棄物の廃熱利用を図るために高温域で使用することが必要とされているが、これまでの金属化合物、化合物半導体、酸化物半導体等では、高温下での耐酸化性の低さが問題となる。このように、諸物性における信頼性に欠けるため、実用にあたっては一般に気密封止処理が余儀なくされており、それ故に実用用途が大幅に制約されているのが現状である。

【0017】性能指数においても、これら従来の熱電変換材料は、室温付近では $2 \times 10^{-3} / \text{K}$ と比較的大きいものの、 $300^\circ\text{C}$ 以上で低下するものがほとんどである。

【0018】そればかりでなく、TeあるいはSeは揮発性が高いため、テルライド化合物又はセレナイド化合物を高温域で使用する場合には、たとえ密封封止してもTe、Se等の有毒ガスの発生が避けられない。また、揮発によって組成変動が生じやすいため、所定の性能が確保しにくいばかりでなく、性能指数のばらつき等も生じる。さらに、テルライド化合物又はセレナイド化合物は、急冷凝固して、アモルファス相又は微結晶化すると熱電特性が向上するというのが一般的であるが(例えば、特開平1-276678号公報)、高温域で使用すると結晶化が進み、性能劣化を避けることができない。

【0019】一方、 $300^\circ\text{C}$ 以上の高温域でも化学的に安定とされている材料としてGe-Si(ゲルマニウムシリサイド)がある。しかしながら、Ge-Siの性能指数 $Z$ もせいぜい $1 \times 10^{-3} / \text{K}$ であり、なお改善の余地がある。

【0020】同様に、高温域でも安定している材料として、Fe-Si<sub>2</sub>(鉄シリサイド)等のシリサイド化合物も提案されている。Fe-Si<sub>2</sub>は、Sb、Mn、Al、Co等の種々の元素を添加することによりp型材料とn型材料が製造できる。従って、これらを適当に組み合わせることによりFeSi<sub>2</sub>熱電変換素子をつくることができる。これは、例えば特開昭48-60018号公報、特公昭52-47667号公報、特開昭59-56781号公報、特開昭60-43882号公報、特開平2-1380号公報、特開平2-1381号公報、特公平2-8466号公報、特公平2-8467号公報、特開平7-97206号公報等に開示されたものがある。また、その製造方法についても、例えば特開昭50-153977号公報、特開昭50-158380号

公報、特公昭 54-41316 号公報、特開昭 54-41317 号公報、特開昭 57-63870 号公報、特公昭 63-31954 号公報等に開示されている。ところが、これらの方法の場合、原料粉末を成形してから大気中で 300~500℃ に加熱して脱樹脂し、次いで真空中で数 10~数 100 時間以上もかけて熱処理しないと半導体相である  $\beta$  相が生成せず、工業的生産に適したものとはいない。

【0021】スクツテルダイト型結晶構造を有する  $\text{Co-Sb}_3$  化合物については、エル・ダドキン (L. Dadkin) による報告がある (J. Soviet Phys. Solid State 1126-133 (1959))。しかし、報告されている化合物の性能指数は極めて小さく、この値では実用に供することはできない。

【0022】比抵抗を低くすることによって性能指数  $Z$  を改善した  $\text{Cu-Sn-S}$  系熱電変換材料も提案されている (特開平 8-778733 号公報)。これは、比抵抗を小さくするために  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ge}$  等の金属をそのまま分散含有させたものである。しかし、この材料も、従来の材料が有する性能指数  $0.8 \times 10^{-4} / \text{K}$  に比べて室温における値が  $1.0 \sim 1.3 \times 10^{-3} / \text{K}$  とわずかに改善されているにすぎず、未だ改善する余地がある。

【0023】しかも、その製造方法は複雑であり、工業的生産に適していない。まず構成元素の原料粉末を均一に混合してから溶解して溶液とし、これを急冷凝固して固体化した後、これを平均粒径  $300 \mu\text{m}$  以下の粉末になるまで粉碎し、得られた粉末に  $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ge}$  等の微粉末を混合して粉碎してから  $650^\circ\text{C}$ 、 $80 \text{ kg}/\text{m}^2$  の条件で 10 分以上加熱加圧して成形し、さらに  $650^\circ\text{C}$  で 10 時間以上加熱して仮焼体とする。引き続き、この仮焼体を粉碎して粉末にし、 $650^\circ\text{C}$  に加熱してホットプレス成形してようやく前記の熱電変換材料が得られる。また、上記方法では、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ge}$  等を金属微粒子として内在させるため、高温域で使用するに偏析しやすくなり、しかも酸化されやすい。酸化が進むと電気伝導率が著しく低下してしまう。このため、実際に際し、少なくとも真空気密封入する等の特別な加工を施さない限り、性能指数が著しく劣化してしまう。この点においては従来の熱電変換材料と変わるところがない。

【0024】チタン酸バリウムを主構成成分とする半導体化合物も熱電変換材料として開示されている (特開平 1-213383 号公報)。また、ストロンチウムとチタンを主構成成分とする複合酸化物に還元性物質を混合点にさせた酸化物セラミックス半導体も知られている (特開平 5-129667 号公報、特開平 5-198847 号公報、特開平 5-218511 号公報、Phys. Rev. 134-2A44-(1964)、Phys. Rev. 157-2 358-(1967) など)。

【0025】ストロンチウム酸化物とチタン酸化物を主成分とする複合酸化物 (特開平 8-231223 号公報)、主構成成分がチタン酸化物でストロンチウム酸化物と金属チタンを混合し、熱処理した熱電変換材料も提案されている (特開平 8-247021 号公報)。一般に、各種酸化物セラミックス半導体は、テルライド化合物、セレンアイド化合物、シリサイド化合物に比べて基本構成成分が酸化物であることから使用雰囲気環境に対して耐性が高いと予測されるため、盛んに研究が進められている。

【0026】しかしながら、導電成分として金属成分を混合したり、酸素欠陥が半導体物性を派生させている等の理由から、耐酸化性が全く問題にならないほど改善できたものはない。また、性能指数が各種テルライド、セレンアイド化合物、シリサイド化合物を超えるものも未だ見当たらない。

【0027】さらに、ストロンチウム酸化物とチタン酸化物を主構成成分とする場合、熱電変換材料として実用化するためには  $n$  型半導体と  $p$  型半導体とし、両者を接合する必要からバリウム、カリウム、ナトリウム、リシウム、セシウム、ルビジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド系元素等の少なくとも 1 種の元素をストロンチウム酸化物に均一に混合した複合酸化物とし、さらにチタン酸化物にジルコニウム、ハフニウム、スズ、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、マグネシウム、アンチモン等の元素の少なくとも 1 種の元素を混合し、複合酸化物にする必要があり、さらにこれらの複合酸化物相には互いに連続しない還元性物質相を共存させた状態とした上で、非酸化性雰囲気中で焼成する必要がある。このため、工業的生産にあたり、製造条件の設定が非常に複雑になる。しかも、本質的に機械的強度に劣るために小型化・薄型化が難しいという致命的な欠陥も有している ( $\text{Cu}$  系酸化物半導体を用いた熱電変換材料についての報告は、MatSci & Eng B 7 111- (1990) 参照)。

【0028】また、金属銅等の微粒子を混合して電気伝導度を改善し、かつ、還元性雰囲気中で焼成することで酸素欠陥を導入して熱起電力を向上させることで性能指数を改善する方法もある。ところが、この方法で得られる熱電変換材料を実際に使用するには気密封止して酸化劣化を抑制しない限りは、大気中で使用することはできない。

【0029】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、特に、高温域でも優れた熱電変換性能が安定して得られる熱電変換材料を提供することを主な目的とする。

【0030】

【課題を解決するための手段】本発明者は、特定の組成及び構造を有するセラミックスを熱電変換材料として用

いることにより、上記目的を達成できることを見出し、ついに本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の熱電変換材料及びその製造方法に係るものである。

【0031】1. ①仕事関数が4 eV以下である無機酸化物及び②C希土構造を有する $A_2O_3$ 型酸化物の少なくとも1種を含有する焼結体からなり、気孔率が3~90%である熱電変換材料。

【0032】2. ①仕事関数が4 eV以下である無機酸化物及び②C希土構造を有する $A_2O_3$ 型酸化物の少なくとも1種を含有する原料粉末に有機バインダーを添加混合し、成形し、次いで焼成することを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の熱電変換材料は、①仕事関数が4 eV以下である無機酸化物及び②C希土構造を有する $A_2O_3$ 型酸化物の少なくとも1種を含有する焼結体から構成される。

【0034】上記①に該当する酸化物としては、仕事関数が4 eV以下である無機酸化物であれば制限されず、例えば酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、窒化チタニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、バナジウムカーバイド等が挙げられる。これらの中でも、特に酸化イットリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の酸化物を用いることが好ましい。

【0035】上記②に該当する酸化物は、C希土構造(C rare earth structure)を有する $A_2O_3$ 型酸化物であり、例えば酸化ディスプロシウム、酸化エルビウム、酸化ユーロピウム、酸化ガドリウム、酸化ホロミウム、酸化インジウム、酸化ランタン、酸化ルテチウム、酸化マンガン、酸化ニオジウム、酸化プラセオジウム、酸化スカンジウム、酸化サマリウム、酸化テルビウム、酸化タリウム、酸化チウリウム、酸化イッテルビウム等が挙げられる。

【0036】また、これら①及び②の酸化物を2種以上併用しても良く、これらの割合は所望の特性等に応じて適宜設定すれば良い。

【0037】なお、これら酸化物以外のものであっても、本発明の効果を妨げない範囲内で含有していても良い。例えば、焼結助剤、ガラス、カーボン、耐酸化性金属(I族Bに属するAg、Au等、VII族Aに属するRe等、白金族として総称されるRu、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等の酸化物)等が焼結体中に残存していても良い。

【0038】本発明の熱電変換材料は、焼結体における気孔率が通常3~90%程度(理論密度10~97%)であり、好ましくは10~80%であり、特に20~70%であることが最も好ましい。気孔率が3%未満であ

ると、熱励起により飛び出す電子が少なすぎ、また連続気孔の形成も不十分となるために満足できる熱電変換性能が得られない。また、気孔率が90%を超えると、十分に優れた熱電変換性能を得ることができるものの、機械的強度が低く、加工時又は使用時に壊れやすくなるので実用上好ましくない。

【0039】なお、本発明における気孔は、特に独立気孔を含む連続気孔(以下「気孔」とともいう)であることが好ましい。本発明において連続気孔は、主として開気孔と閉気孔からなる。その構成としては、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されない。なお、連続気孔の形成は、製造時に原料粉末に配合する有機バインダーの種類及び添加量を調節することによって達成することができる。

【0040】本発明の熱電変換材料の形状又は寸法は、特に制限されず、最終製品の形状等に応じて適宜設定すれば良い。例えば、フィルム状、シート状、棒状、その他任意の形状で用いることができる。本発明の熱電変換材料の使用方法は、公知の熱電変換材料における使用方法と同様にすれば良い。

【0041】本発明の熱電変換材料は、例えば①仕事関数が4 eV以下である無機酸化物及び②C希土構造を有する $A_2O_3$ 型酸化物の少なくとも1種を含有する原料粉末に有機バインダーを添加混合し、成形し、次いで焼成することにより製造することができる。

【0042】上記①及び②の酸化物としては、前記で掲げたものと同様の酸化物を使用することができる。これら原料粉末の平均粒径は、原料粉末の種類、最終製品の形態等に応じて適宜変更できるが、通常は0.05~10  $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは0.1~8  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.2~6  $\mu\text{m}$ とすれば良い。

【0043】本発明の製造方法で使用する有機バインダーとしては、所望の連続気孔を形成できるものである限り特に制限されず、一般の焼結体の製造において用いられている有機バインダーもそのまま使用できる。例えば、流動パラフィン、ワックス、ポリエチレン等のオレフィン類、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリビニルブチラール等のビニル系樹脂あるいはアルデヒド系樹脂等を用いることができる。有機バインダーの添加量は、用いる有機バインダーの種類、所望の気孔率等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は最終的に得られる熱電変換材料の気孔率が3~90%となるように設定するのが好ましい。一般的には、上記原料粉末中に3~65重量%程度を配合すれば良いが、上記気孔率との関係でこの範囲外となっても良い。

【0044】上記の原料粉末は、セラミックス分野等で通常採用されている公知の粉末調製法(固相法、液相法、気相法等)をいずれも適用することができる。例えば、固相法では、出発原料としてイットリウム、ストロ

ンチウム等を含む各種化合物を秤量・採取し、クラッシャーミル、アトライター、ボールミル、振動ミル、サンドグラインドミル等の公知の粉碎機を用いて所定の平均粒径となるように乾式又は湿式で粉碎した後、有機バインダー及び必要に応じて焼結助剤等を添加して混合し、焼結温度よりも低い温度で仮焼して、目的とする相を有する仮焼体を作製し、さらに粉碎することにより調製することができる。この場合、出発原料は、酸化物に限られず、仮焼等により最終的に酸化物になるものであれば良く、特に粒径制御が容易であって混合性に優れているものであればより好ましい。

【0045】また、液相法でも、共沈法、水熱合成法等の公知の方法を用いて、溶液原料から所望の化合物を沈殿析出させたり、あるいは溶媒を蒸発させて蒸発固化物を得ることにより最終的に原料粉末を得ることができる。溶液原料としては、例えば水を溶媒とし、出発原料である塩化物、硝酸塩、有機酸塩等を溶解させたもの、あるいは水以外の溶媒（アルコール等の有機溶媒）を用い、アルコキシド等の溶液としたものも用いることもできる。液相法で合成される原料粉末は、特に原料組成の均一化を図ることができる点で優れている。また、液相法では、所定の基板上に溶液を塗布し、この塗膜を直接焼結して焼結体とする方法により薄膜状の熱電変換材料（あるいは熱電変換素子）を直接的に製造することもできる。

【0046】気相法では、例えばCVD（Chemical Vapor Deposition）法、液状原料を用いる気相分解法等が利用できる。気相法は、特に薄膜状の熱電変換材料を直接形成する場合、あるいは結晶性の高い原料粉末を用いる場合に有利である。

【0047】次いで、原料粉末の成形を行う。成形方法は、特に制限されず、例えば金型を用いる加圧成形法、CIP（Cold Iso Press mould）（冷間等方圧成形）法、押出し成形法、ドクターブレードテープ成形法、金型鑄込み成形法等のセラミックス・粉末冶金等の分野で汎用されている成形方法を用いることができる。成形条件も、公知の各成形方法における成形条件内で調節すれば良く、特に粉末の均一充填性が高くなるように適宜設定することが好ましい。

【0048】続いて、得られた成形体の焼結を行う。焼結方法も、特に制限されず、公知の常圧焼結、加圧焼結等の公知の焼結方法を採用することができる。焼結温度は、用いる原料粉末の種類、組成等に応じて適宜変更すれば良く、通常は1350～1700℃程度の範囲とすれば良い。焼結温度が低すぎると目的の緻密性を達成できず、また焼結体が具備すべき所定の特性が得られなくなる。また、焼結温度が高すぎると組成変化あるいは粒成長による微構造の変化が生じるので、焼結体の物性制御が困難となるばかりでなく、エネルギー消費が増加したり、生産効率が低下する場合がある。

【0049】焼結時における雰囲気は、特に制限されず、例えば還元処理の必要性に応じて選択することができる。例えば、焼結と同時に還元処理が必要な場合には、還元雰囲気とすれば良い。また、還元処理を必要としない場合には、例えば大気中で常圧焼結すれば良い。酸素雰囲気下における焼成は、焼結体の組成、微構造等の制御が特に必要な場合において酸素分圧を制御するのに有効である。本発明の製造方法では、酸化雰囲気であれば酸素分圧は特に制限されない。

【0050】なお、本発明の方法では、焼結に先立ち必要に応じて成形体を仮焼しても良い。仮焼温度は、その成形体における焼結温度よりも低い温度で適宜定めれば良い。仮焼雰囲気も、上記焼結の場合と同様に適宜設定することができる。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、一定の気孔率及び構成成分を有する焼結体を熱電変換材料として用いるので、優れた熱電変換性能を発揮する。特に、一定の気孔率を有する特定の酸化物を焼結体としていることから、酸化劣化、構成成分の揮発等のおそれがなく、高温域における熱起電力も安定で且つ大きいため、高温域での熱電変換性能にも優れている。

【0052】また、上記のように、構成成分の揮発が起こりにくく、耐酸化性にも優れているため、製造工程中で組成変動しにくいことはもとより毒性もほとんどないので、従来技術のように気密封止処理等が不要であり、生産性、安全性等にも優れており、工業的規模での大量生産に適したものと言える。本発明における熱電変換材料は、熱電変換素子等に有用である。

【0053】

【作用】真空中における金属は、金属界面に仕事関数とよばれる電位障壁が存在する。従って、金属内の電子が外界に飛び出るには電圧を印加する方法等により電位障壁以上のエネルギーを加える必要がある。この電位障壁は、仕事関数 $\Phi$ （eV：エレクトロンボルト）と総称しており、導体又は半導体について真空の電位とフェルミ準位との差として定義している。

【0054】仕事関数は、導体又は半導体が電子を真空中に放り出すために必要な電圧又は仕事に相当する。負荷エネルギーとして光が関わる光電効果における仕事関数は光電子仕事関数、熱エネルギーが関わる熱電子放出効果における仕事関数は熱電子仕事関数として区別できる。これに基づき、仕事関数の低い材料からなり、かつ、独立気孔を包含する連続気孔からなる多孔質材料に熱を加えると物質表面及び気孔内表面では熱電子が飛び出し、気孔内には電子が充満する。

【0055】さらに、多孔質材料内部に温度勾配があればその温度差により、気孔内に充満した電子は温度勾配に従って濃度勾配を生じ、高温側から低温側に電子が移動することになる。

【0056】本発明者らは、このような知見に基づき前記課題を解決するために高い性能指数を備えた熱電変換材料を開発することを目的とし、低仕事関数物質として知られている酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ : 2.0 eV)、酸化カルシウム ( $CaO$ : 1.6 eV)、酸化ストロンチウム ( $SrO$ : 1.25 eV)、酸化バリウム ( $BaO$ : 1.6 eV) 等の焼結体に一定の気孔 (特に連続気孔) を導入することにより、優れた熱電変換材料が製造できると考えた。そして、さらに詳細に検討したところ、例えば酸化イットリウムでは850~1100℃の高温で且つ広い温度範囲で優れた熱電変換性能を発現することを見出した。また、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等についてもそれぞれ気孔率、適用温度領域は異なり、性能指数も材料特有の値を有するが、いずれも高温域で酸化イットリウムの性能指数に近い優れた熱電変換性能を有し、その結果として低仕事関数物質は焼結体の密度が低いほど (気孔率が高いほど) 熱電変換性能が向上することを最終的に見出した。この理由は必ずしも明らかでないが、多孔体の内表面積が大きくなった結果、飛び出す熱電子の量が増大し、またこれまで緻密体では粒内や粒界を介してのみ移動していた電子が気孔内に充満した熱電子ガスを通じた移動に変わり、電気伝導度が向上したためと考えられる。そして、これらが相乗的に作用した結果、ゼーベック係数が導電率の向上と同様に大きくなったものと考えられる。

#### 【0057】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

#### 【0058】実施例1

図1に示すフローチャートに従ってイットリウム酸化物を主構成成分とする多孔体を作製し、熱電変換材料としての物性を評価した。

【0059】出発原料として市販の酸化イットリウム粉末 (試薬: 純度99.9%、平均粒径2 $\mu$ m) を用い、図2に示すような気孔率となるように流動パラフィンを秤量し、これをバインダーとして上記粉末に加えた後、ライカイ機で1時間混合し、均質な混合物を得た。

【0060】次いで、上記混合物を成形用ゴム袋に装填し、真空にひいて完全に脱気してから密封した。密封した混合物について19.6MPaの静水圧で1分間加圧処理を行った。

【0061】加圧成形した試料を昇温速度10℃/分、最高温度1450℃で保持時間1時間の条件下で超高速

昇温電気炉 (株) モトヤマ製) 及び電気昇温炉 (星和理工 (株) 製: 最高温度1450℃) を用いて焼成することにより、多孔質焼結体を得た。得られた多孔質焼結体について、結晶相をX線回折分析により調べたところ、酸化イットリウム焼結体であることを確認した。

#### 【0062】試験例1

実施例1で得られた各焼結体について、流動パラフィンの添加量と焼結体の密度との関係を調べた。その結果を図2に示す。なお、焼結密度はアルキメデス法により測定した。

【0063】図2より、流動パラフィンの添加量を変えことによって焼結体の密度を制御できることがわかる。

#### 【0064】試験例2

図3に示す気孔率を有する焼結体を実施例1と同様にしてそれぞれ作製し、得られた各焼結体について電気伝導度を測定し、その気孔率との関係を調べた。その結果を図3に示す。なお、電気伝導率は直流四端子法によって測定した。熱起電力は上記焼結体を石英管内に配置し、焼結体の片側のみにホットエアを流入した石英管を接触させて高温側をつくり、その反対側を低温側として両縁端の温度差 $T_c$ を測定して温度差を読みとり、同時に $P_t \cdot P_t / R_h$ 熱電対により両縁端における起電力 ( $\Delta V$ ) を測定した。両縁端間の温度差はホットエアの流量により調節した。

#### 【0065】試験例3

図4に示す相対密度を有する焼結体を実施例1と同様にしてそれぞれ作製し、得られた各焼結体についてゼーベック係数を測定し、その相対密度との関係をプロットした。その結果を図4に示す。ゼーベック係数は、熱起電力と温度差のグラフの傾きから求めた。

#### 【0066】試験例4

実施例1で用いた酸化イットリウムについて、熱伝導度と温度との関係を図5に示す。熱伝導率 $k$ は、レーザーフラッシュ法により熱拡散率から測定した。また、比熱は、示差走査熱量測定法 (Differential Scanning Calorimetry) により測定した。

#### 【0067】試験例5

試験例1~4の結果に基づき、表1に示す各気孔率を有する酸化イットリウム焼結体における電気伝導度、熱伝導度及びゼーベック係数を求め、これらの結果から性能指数 $Z$ を求めた。その結果を表1に示す。

#### 【0068】

#### 【表1】



13

気孔率	理論密度	$\alpha$	$\alpha^2$	$\sigma$	$\alpha^2 \cdot \sigma$	Z
80	20	-65	0.42	$3.16 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$
40	60	-60	0.36	$1.0 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-3}$
40	60	-58	0.34	$1.0 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$2.26 \times 10^{-3}$
30	70	-50	0.25	$2 \times 10^{-3}$	$0.5 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-3}$
30	70	-55	0.3	$2 \times 10^{-3}$	$0.6 \times 10^{-3}$	$0.4 \times 10^{-3}$
30	70	-55	0.3	$3.16 \times 10^{-3}$	$0.95 \times 10^{-3}$	$0.63 \times 10^{-3}$
20	80	-45	0.21	$3.0 \times 10^{-3}$	$0.21 \times 10^{-3}$	$0.14 \times 10^{-3}$

14

【0069】表1の結果より、本発明の焼結体は、気孔率が高いほど大きな性能指数を示し、熱電変換材料として優れたものであることがわかる。

#### 【0070】試験例6

実施例1と同様にして、相対密度68% (A)、相対密度61% (B) の焼結体をそれぞれ作製した。これらの焼結体について出力因子 (パワーファクター) の温度依存性、ゼーベック係数の温度依存性についてそれぞれ調べた。その結果を図6及び図7にそれぞれ示す。なお、図6及び図7中、○は相対密度68% (A)、△は相対密度61% (B) を示す。

【0071】図6及び図7の結果より、特に800℃以上での出力因子やゼーベック係数が大きいことから、本発明の熱電変換材料は高温域でも優れた熱電変換性能を発揮できることがわかる。

#### \* 【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図2】本発明の焼結体におけるパラフィン添加量と気孔率との関係を示す図である。

【図3】本発明の焼結体における気孔率と電気伝導度との関係を示す図である。

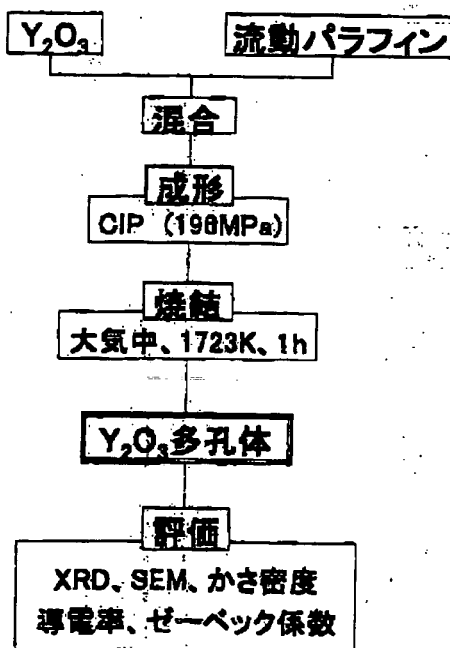
【図4】本発明の焼結体における相対密度とゼーベック係数との関係を示す図である。

【図5】酸化イットリウム熱伝導率と温度との関係を示す図である。

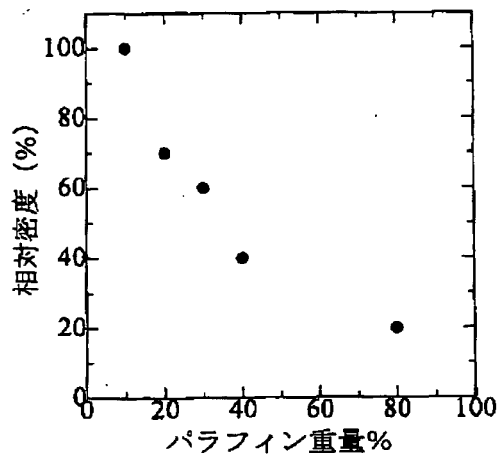
20 【図6】本発明の焼結体における出力因子の温度依存性を示す図である。

\* 【図7】本発明の焼結体におけるゼーベック係数の温度依存性を示す図である。

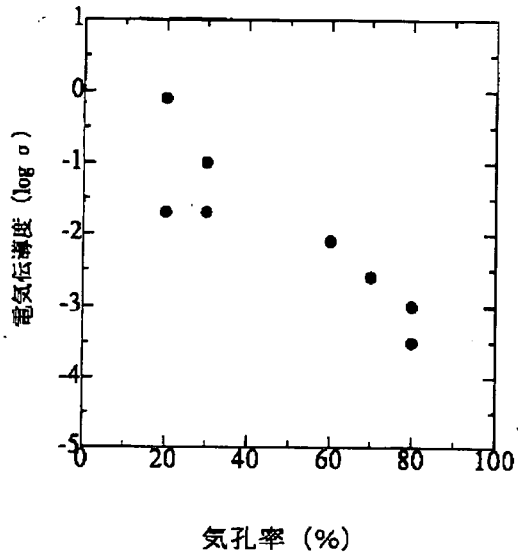
【図1】



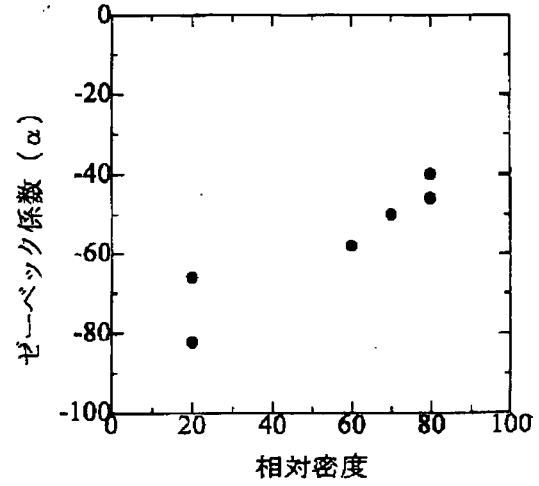
【図2】



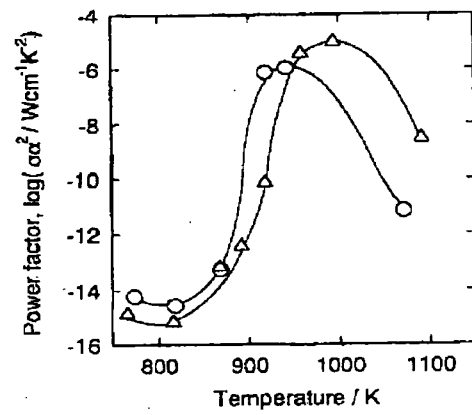
【図3】



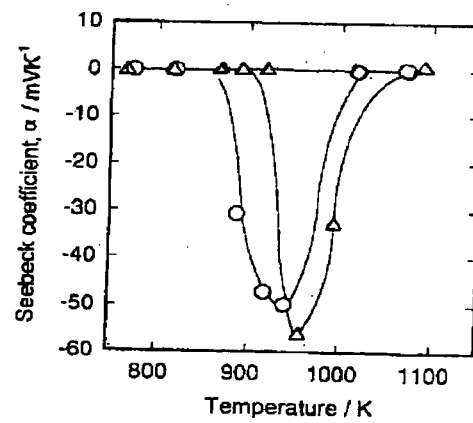
【図4】



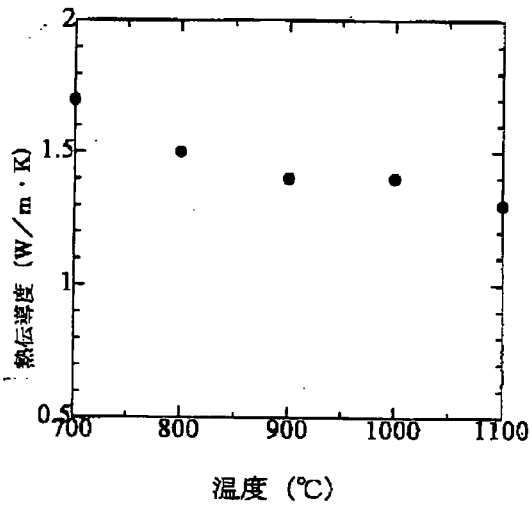
【図6】



【図7】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 上山 竜祐  
大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 19 号  
大研化学工業株式会社内

(72)発明者 鎌田 和行  
大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 19 号  
大研化学工業株式会社内  
(72)発明者 上山 守  
大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 19 号  
大研化学工業株式会社内